

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日 2004年 1月21日  
Date of Application:

出願番号 特願2004-012906  
Application Number:

[JP2004-012906]

出願人 株式会社リコー  
Applicant(s):

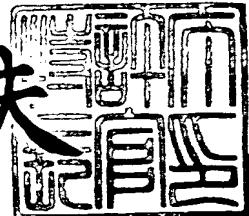
CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

2004年 3月 3日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** 0309872  
**【提出日】** 平成16年 1月20日  
**【あて先】** 特許庁長官殿  
**【国際特許分類】** H01S 03/18  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社 リコー内  
 【氏名】 岩田 浩和  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社 リコー内  
 【氏名】 皿山 正二  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 宮城県仙台市宮城野区鶴ヶ谷1-12-4  
 【氏名】 山根 久典  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区貝ヶ森3-29-5  
 【氏名】 島田 昌彦  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 宮城県宮城郡利府町青山3-3-1  
 【氏名】 青木 真登  
**【特許出願人】**  
 【識別番号】 000006747  
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
 【氏名又は名称】 株式会社 リコー  
 【代表者】 桜井 正光  
**【代理人】**  
 【識別番号】 100090240  
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区浅間町1丁目5番1号 インテンション横浜  
 601号  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 植本 雅治  
 【電話番号】 045-316-1042  
**【先の出願に基づく優先権主張】**  
 【出願番号】 特願2003- 81836  
 【出願日】 平成15年 3月25日  
**【手数料の表示】**  
 【予納台帳番号】 009793  
 【納付金額】 21,000円  
**【提出物件の目録】**  
 【物件名】 特許請求の範囲 1  
 【物件名】 明細書 1  
 【物件名】 図面 1  
 【物件名】 要約書 1  
 【包括委任状番号】 9808722

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項1】**

少なくともアルカリ金属とIII族金属と窒素が溶解した溶液からIII族窒化物結晶を成長させる結晶成長方法において、前記溶液に、該溶液中への窒素の溶解度を増加させる物質を含ませることを特徴とするIII族窒化物の結晶成長方法。

**【請求項2】**

アルカリ金属を含む融液を溶媒として、III族窒化物を溶解し、再析出して結晶成長することを特徴とするIII族窒化物の結晶成長方法。

**【請求項3】**

請求項2記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、アルカリ金属を含む溶媒中に、少なくともIII族窒化物を溶解して溶液を構成し、該溶液中のIII族窒化物濃度を、飽和濃度以上にすることによって、III族窒化物を析出させ、結晶成長させることを特徴とするIII族窒化物の結晶成長方法。

**【請求項4】**

請求項3記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、前記溶液の温度を低下させることで、溶液中のIII族窒化物濃度を、飽和濃度以上にすることを特徴とするIII族窒化物の結晶成長方法。

**【請求項5】**

請求項2乃至請求項4のいずれか一項に記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、前記溶液に、該溶液への窒素の溶解度を増加させる物質を含ませることを特徴とするIII族窒化物の結晶成長方法。

**【請求項6】**

請求項1または請求項5記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、窒素の溶解度を増加させる物質はリチウムであることを特徴とするIII族窒化物の結晶成長方法。

**【請求項7】**

請求項6記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、リチウム原料は窒素化合物であることを特徴とするIII族窒化物の結晶成長方法。

**【請求項8】**

請求項1乃至請求項7のいずれか一項に記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、III族窒化物を種結晶に成長させることを特徴とするIII族窒化物の結晶成長方法。

**【請求項9】**

請求項1乃至請求項8のいずれか一項に記載のIII族窒化物の結晶成長方法で作製されたII族窒化物結晶。

**【請求項10】**

請求項9記載のⅢⅢ族窒化物結晶を用いたことを特徴とする半導体デバイス。

**【請求項11】**

請求項10記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項9記載のⅢⅢ族窒化物結晶上に積層した半導体積層構造を有する発光素子であることを特徴とする半導体デバイス。

**【請求項12】**

請求項10記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項9記載のⅢⅢ族窒化物結晶を用いて形成された受光素子であることを特徴とする半導体デバイス。

**【請求項13】**

請求項10記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項9記載のⅢⅢ族窒化物結晶を用いて形成された電子デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

**【請求項14】**

請求項10乃至請求項13のいずれか一項に記載の半導体デバイスを具備したことを特徴とするシステム。

**【書類名】明細書**

**【発明の名称】** III族窒化物の結晶成長方法及びIII族窒化物結晶及び半導体デバイス及びシステム

**【技術分野】****【0001】**

本発明は、III族窒化物の結晶成長方法及びIII族窒化物結晶及び半導体デバイス及びシステムに関する。

**【背景技術】****【0002】**

現在、紫～青～緑色光源として用いられている InGaAlN 系 (III族窒化物) デバイスは、その殆どがサファイアあるいは SiC 基板上に、MO-CVD 法 (有機金属化学気相成長法) やMBE 法 (分子線結晶成長法) 等を用いた結晶成長により作製されている。サファイアや SiC を基板として用いた場合の問題点としては、III族窒化物との熱膨張係数差や格子定数差が大きいことに起因する結晶欠陥が多くなることが挙げられる。このためにデバイス特性が悪いという問題、例えば発光デバイスの寿命を長くすることが困難であったり、動作電力が大きくなったりするという問題が生じる。

**【0003】**

更に、サファイア基板の場合には絶縁性であるために、従来の発光デバイスのように基板側からの電極取り出しが不可能であり、結晶成長した窒化物半導体表面側からの電極取り出しが必要となる。その結果、デバイス面積が大きくなり、高コストにつながるという問題がある。

**【0004】**

また、サファイア基板上に作製したIII族窒化物半導体デバイスは、劈開によるチップ分離が困難であり、レーザダイオード (LD) で必要とされる共振器端面を劈開で得ることは容易ではない。このため、現在はドライエッティングによる共振器端面形成や、あるいはサファイア基板を  $100\mu\text{m}$  以下の厚さまで研磨した後に、劈開に近い形での共振器端面形成を行っている。この場合にも従来の LD のような共振器端面とチップ分離を单一工程で、容易に行うことが不可能であり、工程の複雑化ひいてはコスト高につながる。

**【0005】**

これらの問題を解決するために、サファイア基板上でのIII族窒化物半導体膜の選択横方向成長やその他の工夫を行うことで、結晶欠陥を低減させることが提案されている。この手法では、サファイア基板上に GaN 膜を選択横方向成長しない場合に比較して、結晶欠陥を低減させることができるとなっているが、サファイア基板を用いることによる、絶縁性と劈開に関する前述の問題は依然として残っている。更には、工程が複雑化すること、及び、サファイア基板と GaN 薄膜という異種材料の組み合わせに伴う基板の反りという問題が生じ、これらは高コスト化につながっている。

**【0006】**

このような問題を解決するためには、基板として、基板上に結晶成長する材料と同一である GaN 基板の実現が最も望ましい。そのため、気相成長、融液成長等により、バルク GaN の結晶成長の研究がなされている。しかし、未だ高品質で且つ実用的な大きさを有する GaN 基板は実現されていない。

**【0007】**

GaN 基板を実現する 1 つの手法として、非特許文献 1 には、Na をフラックスとして用いた GaN 結晶成長方法が提案されている。この方法は、アジ化ナトリウム (NaN<sub>3</sub>) と金属 Ga を原料として、ステンレス製の反応容器 (容器内寸法；内径 = 7.5 mm、長さ = 100 mm) に窒素雰囲気で封入し、その反応容器を 600 ~ 800 °C の温度で 24 ~ 100 時間保持することにより、GaN 結晶を成長させるものである。

**【0008】**

この非特許文献 1 の成長条件の場合には、600 ~ 800 °C と比較的低温での結晶成長が可能であり、容器内圧力も高々 100 kg/cm<sup>2</sup> 程度と比較的圧力が低く、実用的な

成長条件であることが特徴である。

【0009】

しかし、この非特許文献1の方法の問題点としては、得られる結晶の大きさが1mmに満たない程度に小さい点である。すなわち、この非特許文献1では、反応容器が完全に閉じた系であり、外部から原料を補充する事ができない。そのため、結晶成長中に原料が枯渇し、結晶成長が停止しするので、得られる結晶の大きさは1mm程度と小さい。この程度の大きさではデバイスを実用化するには小さすぎる。

【0010】

これまで本願の発明者らは、上述の非特許文献1の問題を改善するために、特許文献1、特許文献2の方法を案出してきている。

【0011】

すなわち、特許文献1では、図16に示すように、反応容器101内に成長容器102とIII族金属供給管103を設け、III族金属供給管103に外部から圧力をかけ、フラックスの収容された反応容器102にIII族金属104を追加補給するようにしている。すなわち、この特許文献1には、III族窒化物結晶の大きさを大きくするために、III族窒化物結晶の結晶成長時に、III族金属を追加補充する方法が開示されている。

【0012】

また、特許文献2には、フラックス(Na)とIII族金属(Ga)の混合融液が収容された融液供給管に外部から圧力をかけ、フラックスの収容された成長容器に混合融液を追加補給する方法と、成長容器内にフラックス(Na)とIII族金属(Ga)の金属間化合物を入れ、それを部分的に融解してIII族金属を追加補給する方法が開示されている。

【非特許文献1】Chemistry of Materials Vol. 9 (1997) 413-416

【特許文献1】特開2001-58900号公報

【特許文献2】特開平2001-102316号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

上述した特許文献1、特許文献2の方法では、原料の追加補給を結晶成長の途中で行なうので、大型結晶を成長させる事が可能であるが、特許文献1の方法では、フラックス(Na)の蒸気が低温部に凝集するため、フラックス(Na)が温度の低いIII族金属供給管103に付着し、供給管の穴105を詰まらせてしまうことがあった。これを防止する為に金属供給管103の温度を上げると、例えばIII族金属がGaの場合では金属供給管の材料であるステンレス等とGaが反応する為、やはり金属供給管を詰まらせてしまうことがあった。

【0014】

また、特許文献2の方法、すなわちフラックスとIII族金属との混合融液を追加する方法では、供給管内にフラックスが存在するので、供給管内でIII族金属と窒素が反応し、II族窒化物が生成され、そのため、供給管が詰まってしまうことがあった。

【0015】

また、金属間化合物をフラックス内に入れて部分的に溶解させた場合には、窒素との反応が急激に進行する為、得られるIII族窒化物の結晶性が悪くなることがあった。

【0016】

また、いずれの場合も、融液への窒素の溶解度が小さく、III族窒化物結晶の成長速度が遅かった。

【0017】

本発明は、上述した従来のIII族窒化物結晶の結晶成長方法の問題点を解決し、実用的な大きさの高品質なIII族窒化物結晶を成長させることが可能なIII族窒化物の結晶成長方法及びIII族窒化物結晶及び半導体デバイス及びシステムを提供することを目的としている。

**【課題を解決するための手段】****【0018】**

上記目的を達成するために、請求項1記載の発明は、少なくともアルカリ金属とIII族金属と窒素が溶解した溶液からIII族窒化物結晶を成長させる結晶成長方法において、前記溶液に、該溶液中への窒素の溶解度を増加させる物質を含ませることを特徴としている。

**【0019】**

また、請求項2記載の発明は、アルカリ金属を含む融液を溶媒として、III族窒化物を溶解し、再析出して結晶成長することを特徴としている。

**【0020】**

また、請求項3記載の発明は、請求項2記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、アルカリ金属を含む溶媒中に、少なくともIII族窒化物を溶解して溶液を構成し、該溶液中のIII族窒化物濃度を、飽和濃度以上にすることによって、III族窒化物を析出させ、結晶成長させることを特徴としている。

**【0021】**

また、請求項4記載の発明は、請求項3記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、前記溶液の温度を低下させることで、溶液中のIII族窒化物濃度を、飽和濃度以上にすることを特徴としている。

**【0022】**

また、請求項5記載の発明は、請求項2乃至請求項4のいずれか一項に記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、前記溶液に、該溶液への窒素の溶解度を増加させる物質を含ませることを特徴としている。

**【0023】**

また、請求項6記載の発明は、請求項1または請求項5記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、窒素の溶解度を増加させる物質はリチウムであることを特徴としている。

**【0024】**

また、請求項7記載の発明は、請求項6記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、リチウム原料は窒素化合物であることを特徴としている。

**【0025】**

また、請求項8記載の発明は、請求項1乃至請求項7のいずれか一項に記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、III族窒化物を種結晶に成長させることを特徴としている。

**【0026】**

また、請求項9記載の発明は、請求項1乃至請求項8のいずれか一項に記載のIII族窒化物の結晶成長方法で作製されたIII族窒化物結晶である。

**【0027】**

また、請求項10記載の発明は、請求項9記載のIII族窒化物結晶を用いたことを特徴とする半導体デバイスである。

**【0028】**

また、請求項11記載の発明は、請求項10記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項9記載のIII族窒化物結晶上に積層した半導体積層構造を有する発光素子であることを特徴としている。

**【0029】**

また、請求項12記載の発明は、請求項10記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項9記載のIII族窒化物結晶を用いて形成された受光素子であることを特徴としている。

**【0030】**

また、請求項13記載の発明は、請求項10記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項9記載のIII族窒化物結晶を用いて形成された電子デバイスであることを特徴としている。

**【0031】**

また、請求項14記載の発明は、請求項10乃至請求項13のいずれか一項に記載の半導体デバイスを具備したことを特徴とするシステムである。

**【発明の効果】****【0032】**

請求項1、請求項6乃至請求項8記載の発明によれば、少なくともアルカリ金属とIII族金属と窒素が溶解した溶液からIII族窒化物結晶を成長させる結晶成長方法において、前記溶液に、該溶液中への窒素の溶解度を増加させる物質を含ませるので、従来の方法に比較して、溶液中の窒素濃度が高くなり、これにより、成長速度を遅くする要因の一つであった窒素の供給不足が緩和されるため、成長速度が速くなる。また、窒素の供給不足による窒素欠損が低減され、欠陥の少ない高品質のIII族窒化物結晶を作製することができる。

**【0033】**

また、請求項2乃至請求項8記載の発明によれば、アルカリ金属を含む融液を溶媒として、III族窒化物を溶解し、再析出して結晶成長するので、気相から窒素をアルカリ金属とIII族金属の混合融液に溶解させて結晶成長する従来の方法のような原料供給に伴う問題が発生せず、結晶成長に必要な原料が安定して供給され、その結果、実用的な大きさの高品質のIII族窒化物結晶を成長することができる。

**【0034】**

特に、請求項4記載の発明によれば、請求項3記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、溶液の温度を低下させることで、溶液中のIII族窒化物濃度を、飽和濃度以上にするので、結晶成長速度を融液温度の降下速度で制御でき、従って、結晶品質を制御することができる。その結果、高品質のIII族窒化物結晶を作製することができる。

**【0035】**

また、請求項5記載の発明によれば、請求項2乃至請求項4のいずれか一項に記載のII族窒化物の結晶成長方法において、前記溶液に、該溶液への窒素の溶解度を増加させる物質を含ませるので、従来よりも、溶液中の窒素濃度を増加させることができる。すなわち、III族窒化物の溶解度が増加する。したがって、従来と同一量の溶液から、従来よりも大型のIII族窒化物を結晶成長することができる。また、溶液中の窒素濃度が増加しているので、窒素の供給不足が抑制されることから、窒素欠損等の欠陥が減る。従って、高品質のIII族窒化物を結晶成長することができる。

**【0036】**

また、請求項6記載の発明によれば、請求項1または請求項5記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、窒素の溶解度を増加させる物質はリチウムであるので、リチウムとIII族金属との金属間化合物はIII族窒化物を結晶成長する温度において溶融するので、結晶成長を阻害することができない。従って、従来と同一量の溶液から、従来よりも大型のIII族窒化物を結晶成長することができる。

**【0037】**

また、請求項7記載の発明によれば、請求項6記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、リチウム原料は窒素化合物であるので、秤量誤差を小さくすることができる。すなわち、リチウムは質量数が小さいため秤量時に誤差が大きくなるが、窒素化合物にすることにより、秤量誤差を小さくすることができる。また、窒素化合物であるため溶液中に不純物となる元素を混入する事が無いので、高品質のIII族窒化物結晶を作製することができる。

**【0038】**

また、請求項8記載の発明によれば、請求項1乃至請求項7のいずれか一項に記載のII族窒化物の結晶成長方法において、III族窒化物を種結晶に成長させるので、III族窒化物を種結晶に選択的に結晶成長させることができ、所望の位置に実用的な大きさの高品質の結晶を成長することができる（結晶品質の良い大型のIII族窒化物結晶を作製することができる）。また、種結晶を使用するので、結晶面の方位制御ができる（すなわち、所望

の結晶面をもつIII族窒化物結晶を作製できる)。

#### 【0039】

また、請求項9記載の発明によれば、請求項1乃至請求項8のいずれか一項に記載の結晶成長方法で作製されたIII族窒化物結晶であるので、高品質で大型のIII族窒化物結晶を提供することができる(すなわち、結晶品質の良い大型のIII族窒化物結晶を提供できる)。

#### 【0040】

また、請求項10記載の発明によれば、請求項9記載のIII族窒化物結晶を用いた半導体デバイスであるので、従来よりも高性能、高信頼性の半導体デバイスを提供することができる。すなわち、本発明の半導体デバイスを構成するIII族窒化物結晶には半導体デバイスの性能に悪影響を及ぼす欠陥が少ないので、従来よりも高性能、高信頼性の半導体デバイスを提供することができる。

#### 【0041】

また、請求項11記載の発明によれば、請求項10記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項9記載のIII族窒化物結晶上に積層した半導体積層構造を有する発光素子であるので、該発光素子は、欠陥が少なく、高出力動作においても長寿命である。従って、従来よりも高出力で動作可能で高信頼性の発光素子を提供することができる。

#### 【0042】

また、請求項12の発明によれば、請求項10記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項9記載のIII族窒化物結晶を用いて形成された受光素子であるので、受光素子を構成するIII族窒化物結晶に欠陥が少なく、暗電流が小さい。従って、従来よりもノイズレベルが低くS/N比が高い高感度の受光素子を提供することができる。

#### 【0043】

また、請求項13の発明によれば、請求項10記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項9記載のIII族窒化物結晶を用いて形成された電子デバイスであるので、電子デバイスを構成するIII族窒化物結晶に欠陥が少ない。従って、電極材料の異常拡散や高電界下における短絡が従来よりも改善され、より信頼性の高い高性能の電子デバイスを提供することができる。

#### 【0044】

また、請求項14の発明によれば、請求項10乃至請求項13のいずれか一項に記載の半導体デバイスを具備したことを特徴とするシステムであるので、従来よりも、高性能、高信頼性のシステムを提供することができる。

### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0045】

以下、本発明を実施するための最良の形態を図面に基づいて説明する。

#### 【0046】

##### (第1の形態)

本発明の第1の形態のIII族窒化物の結晶成長方法は、少なくともアルカリ金属とIII族金属と窒素が溶解した溶液からIII族窒化物結晶を成長させる結晶成長方法において、前記溶液に、該溶液中への窒素の溶解度を増加させる物質を含ませることを特徴としている。

#### 【0047】

この結晶成長方法では、アルカリ金属とIII族金属と窒素と窒素の溶解度を増加させる物質とが溶解した溶液中で、III族金属と窒素とが反応し、III族金属と窒素とのIII族窒化物が結晶成長する。

#### 【0048】

ここで、第1の形態では、溶液中に窒素の溶解度を増加させる物質が溶解されていることによって、窒素の溶解度を増加させる物質が溶解されていない場合よりも、窒素濃度の

高い溶液中でIII族窒化物の結晶が成長する。

**【0049】**

なお、本発明において、III族窒化物とは、ガリウム、アルミニウム、インジウム、ボロンから選ばれる一種類あるいは複数の種類のIII族金属と窒素との化合物を意味する。また、アルカリ金属としては、通常、Na（ナトリウム）やK（カリウム）が使用されるが、その他のアルカリ金属を使用することもできる。

**【0050】**

また、III族金属の原料は、特に限定されるものではなく、III族金属、III族窒化物、I II族元素を構成元素とする物質、その他適宜使用することができる。

**【0051】**

また、窒素の原料は、特に限定されるものではなく、窒素を構成元素に含む物質を使用できる。

**【0052】**

また、窒素化合物を溶液中に溶解させてもよいし、気体として気相から溶液中に溶解させても良い。

**【0053】**

(第2の形態)

本発明の第2の形態のIII族窒化物の結晶成長方法は、アルカリ金属を含む融液を溶媒として、III族窒化物を溶解し、再析出して結晶成長することを特徴としている。

**【0054】**

第2の形態のIII族窒化物の結晶成長方法が従来の成長方法と異なる点は、原料としてI II族窒化物を使用し、溶媒中で溶解・再析出する点である。

**【0055】**

従来、結晶成長に必要な溶解度でIII族窒化物を溶解する溶媒がなかった。本発明では、溶媒としてアルカリ金属融液を使用することにより、結晶成長に必要な溶解度のIII族窒化物を溶解し、再析出させ結晶成長するようにしている。

**【0056】**

なお、溶媒として使用するアルカリ金属は通常ナトリウムやカリウムが使用されるが、この他のものであっても良く、特に限定されるものではなく、溶解するIII族窒化物の種類によって適宜選択することができる。例えば、III族窒化物としてGaNを溶解する場合には、ナトリウムを使用することができる。

**【0057】**

また、再析出させる方法も、特に限定されるものではない。例えば、溶液に温度差を設け、高温部でIII族窒化物を溶解し、低温部に再析出する方法や、あるいは、III族窒化物が飽和濃度以上に溶解した溶液の温度を下げることで、再析出させる方法や、あるいは、溶媒を蒸発することにより、溶液濃度を過飽和にして再析出させる方法等を使用できる。

**【0058】**

なお、素欠損を防止するため、III族窒化物の溶解で得られる窒素とは別に、窒素原料を用いて、溶液中に窒素を供給しておいても良い。

**【0059】**

(第3の形態)

本発明の第3の形態のIII族窒化物の結晶成長方法は、第2の形態のIII族窒化物の結晶成長方法において、アルカリ金属を含む溶媒中に、少なくともIII族窒化物を溶解して溶液を構成し、該溶液中のIII族窒化物濃度を、飽和濃度以上にすることによって、III族窒化物を析出させ、結晶成長させることを特徴としている。

**【0060】**

すなわち、溶液中のIII族窒化物の溶解濃度が飽和濃度以上になると、結晶が析出し、結晶成長を開始させることができる。

**【0061】**

なお、溶液中のIII族窒化物濃度を飽和濃度以上にする方法は、特に限定されるもので

はない。例えば、後述のように（第4の形態のように）、溶液の温度を下げることで、飽和濃度以上にすることができる。また、溶媒を蒸発することによっても飽和濃度以上にすることができる。

#### 【0062】

##### (第4の形態)

本発明の第4の形態のIII族窒化物の結晶成長方法は、第3の形態のIII族窒化物の結晶成長方法において、前記溶液の温度を低下させることで、溶液中のIII族窒化物濃度を、飽和濃度以上にすることを特徴としている。

#### 【0063】

すなわち、アルカリ金属の温度が低くなるとIII族窒化物の溶解度は低下するので、溶液の温度が低下するにつれて、溶液は過飽和状態になり、III族窒化物の析出が起こる。第4の形態では、溶液温度による溶解度差を利用することで、結晶成長を行うようにしている。

#### 【0064】

##### (第5の形態)

本発明の第5の形態のIII族窒化物の結晶成長方法は、第2乃至第4のいずれかの形態のIII族窒化物の結晶成長方法において、前記溶液に、該溶液への窒素の溶解度を増加させる物質を含ませることを特徴としている。

#### 【0065】

ここで、溶液中の窒素の溶解度が増加するとは、換言するとIII族窒化物の溶解度が増加することを意味する。窒素の溶解度を増加させる物質は、結晶成長の妨げになるもので無ければ、特に限定されるものではない。窒素の溶解度を増加させる物質は、例えば、Ca（カルシウム）等のアルカリ土類金属や、Li（リチウム）等の溶媒とは別のアルカリ金属であってもよい。

#### 【0066】

##### (第6の形態)

本発明の第6の形態のIII族窒化物の結晶成長方法は、第1または第5の形態の結晶成長方法において、窒素の溶解度を増加させる物質はリチウムであることを特徴としている。

#### 【0067】

##### (第7の形態)

本発明の第7の形態のIII族窒化物の結晶成長方法は、第6の形態の結晶成長方法において、リチウム原料は窒素化合物であることを特徴としている。

#### 【0068】

ここで、リチウムの窒素化合物としては、例えば、Li<sub>3</sub>N（窒化リチウム）を使用することができる。

#### 【0069】

##### (第8の形態)

本発明の第8の形態のIII族窒化物の結晶成長方法は、第1乃至第7のいずれかの形態の結晶成長方法において、III族窒化物を種結晶に成長させることを特徴としている。

#### 【0070】

##### (第9の形態)

本発明の第9の形態のIII族窒化物結晶は、第1乃至第8のいずれかの形態の結晶成長方法で作製されたIII族窒化物結晶である。ここで、III族窒化物結晶は、C軸方向に伸びた柱状結晶であっても良いし、C面が発達した板状結晶であっても良い。

##### (第10の形態)

本発明の第10の形態は、第9の形態のIII族窒化物結晶を用いた半導体デバイスである。

#### 【0071】

##### (第11の形態)

本発明の第11の形態は、第10の形態の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスが第9の形態のIII族窒化物結晶上に積層した半導体積層構造を有する発光素子であることを特徴としている。

#### 【0072】

ここで、発光素子の形態は特に限定されるものではなく、発光ダイオード、半導体レーザ等、III族窒化物結晶上に積層された半導体積層構造を有する発光素子であれば良い。

#### 【0073】

##### (第12の形態)

本発明の第12の形態は、第10の形態の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスが第9の形態のIII族窒化物結晶を用いて形成された受光素子であることを特徴としている。

#### 【0074】

ここで、受光素子は、光導電セル、p-n接合フォトダイオード、ヘテロ接合FET型受光素子、ヘテロ接合バイポーラ型フォトトランジスター等であり、特に限定されるものではない。

#### 【0075】

##### (第13の形態)

本発明の第13の形態は、第10の形態の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスが第9の形態のIII族窒化物結晶を用いて形成された電子デバイスであることを特徴としている。

#### 【0076】

ここで、電子デバイスの形態は、特に限定されるものではなく、FETであってもHBTであっても良い。また、その目的用途も、高温動作デバイス、高周波デバイス、大電力電子デバイス等、特に限定されるものではない。

#### 【0077】

##### (第14の形態)

本発明の第14の形態は、第10、第11、第12、第13の形態の半導体デバイスを具備したシステムである。

#### 【0078】

システムとしては、例えば、第11の形態の半導体デバイス（発光素子）を光源として用いた照明装置、フルカラー大型表示装置、交通標識などであっても良いし、第11の形態の半導体デバイス（発光素子）を書き込みあるいは読み取り光源として用いた光記録装置であっても良いし、第11の形態の半導体デバイス（発光素子）を書き込み光源として用いた電子写真装置であっても良いし、第12の形態の半導体デバイス（受光素子）を光センサーとして具備した火炎センサー、波長選択型検出器等であっても良いし、第13の形態の半導体デバイス（電子デバイス）を具備した移動通信システム等であっても良い。その他、第10、第11、第12、第13の形態の半導体デバイスを具備したシステムであれば、特に限定されるものではない。

#### 【実施例1】

#### 【0079】

実施例1は、本発明の第1、第6、第7の形態に対応した実施例である。

#### 【0080】

この実施例1では、アルカリ金属としてNa（ナトリウム）を用い、また、III族金属の原料として金属Ga（ガリウム）を用い、また、窒素原料として窒素ガスを用い、さらに、Li（リチウム）の原料としてLi<sub>3</sub>Nを用い、III族窒化物としてGaNを結晶成長させた。ここで、Na、Ga、Li<sub>3</sub>Nはあらかじめ混合融液として溶液保持容器中に保持し、窒素は結晶成長中に気相から融液中に溶解させて供給し、GaNを結晶成長する。

#### 【0081】

図1は実施例1に係る結晶成長装置の構成例を示す図（断面図）である。

**【0082】**

図1の結晶成長装置では、ステンレス製の閉じた形状の反応容器11内に、アルカリ金属とIII族金属を含む溶液25を保持し、結晶成長を行なうための溶液保持容器12が設けられている。

**【0083】**

この溶液保持容器12は、反応容器11から取り外すことができる。なお、この溶液保持容器12の材質はBNである。

**【0084】**

また、反応容器11の内部空間23に窒素原料となる窒素( $N_2$ )ガスを充満させ、かつ反応容器11内の窒素( $N_2$ )圧力を調整することを可能にするガス供給管14が反応容器11を貫通して装着されている。ここで、窒素ガスの圧力は圧力制御装置16で調整することができる。

**【0085】**

ガス供給管14はバルブ18で分岐し、Arガスを導入することができる。ここで、Arガスの圧力は圧力制御装置19で調整することができる。

**【0086】**

また、反応容器11内の全圧力は、圧力計22でモニターされるようになっている。また、反応容器11の外側には、ヒーター13が設置されている。また、反応容器11は、バルブ21の部分で結晶成長装置から取り外すことが可能であり、反応容器11の部分のみをグローブボックスに入れて作業することができるようになっている。

**【0087】**

図1の結晶成長装置を使用した実施例1のGaNの成長方法を次に説明する。

**【0088】**

まず、反応容器11をバルブ21の部分で結晶成長装置から分離し、Ar雰囲気のグローブボックスに入れる。

**【0089】**

次いで、BN製の溶液保持容器12に、III族金属原料としてGaを入れ、アルカリ金属としてナトリウム(Na)を入れる。溶液25中のNaの比率はNa/(Na+Ga)=0.7とした。

**【0090】**

また、Liの原料としてLi<sub>3</sub>Nを入れた。

**【0091】**

次いで、溶液保持容器12を溶液保持容器保持台26に置き、反応容器11内に設置する。次いで、反応容器11を密閉し、バルブ21を閉じ、反応容器11内部を外部雰囲気と遮断する。次いで、反応容器11をグローブボックスから出し、結晶成長装置に組み込む。すなわち、反応容器11をヒーター13がある所定の位置に設置し、バルブ21の部分で窒素とアルゴンのガス供給ライン14に接続する。

**【0092】**

次いで、バルブ15, 21を開け、反応容器11内に窒素ガスを入れる。このとき、圧力制御装置16で窒素圧力を3.3MPaにした。この圧力は、本実施例で使用した装置において、結晶成長温度(775℃)に昇温したときに、反応容器11内の全圧が4MPaになる圧力である。

**【0093】**

次いで、バルブ15を閉じる。次いで、バルブ18を開け、反応容器11内にArガスを入れる。このとき、圧力制御装置19で圧力を6.6MPaにした。すなわち、反応容器11内のArの分圧は3.3MPaとなる。この圧力(6.6MPa)は、本実施例で使用した装置において、結晶成長温度(775℃)に昇温したときに、反応容器11内の全圧が8MPaになる圧力である。すなわち窒素とArの分圧がそれぞれ4MPaとなる圧力である。

**【0094】**

次いで、バルブ18とバルブ21を閉じる。これにより、反応容器11は密閉される。次いで、ヒーター13に通電し、溶液を室温(27°C)から結晶成長温度まで1時間で昇温する。結晶成長温度は775°Cとした。

#### 【0095】

昇温に追随して、密閉された反応容器11内の圧力は上昇し、結晶成長温度775°Cに達した時の反応容器11内の全圧は8MPaになった。すなわち、窒素とArの分圧はそれぞれ4MPaとなった。

#### 【0096】

この状態で200時間保持した後、室温まで降温する。結晶成長終了後、反応容器11を開けると、ほとんどのGaが窒素と反応し、溶液保持容器12の内壁に無色透明な板状のGaN29が多数成長していた。また、溶液25の表面に差し渡しが約5mmの板状結晶30が成長していた。厚さは80μm以上であった。また、X線ロッキングカーブの半値幅は45–55arcsecと狭く、欠陥密度はエッチピット密度評価で $10^6\text{ cm}^{-2}$ 以下であった。また、高抵抗で半絶縁性であった。

#### 【0097】

同様の結晶成長を溶液25中にLi3Nを入れずに行なった場合には、未反応のGaが残っていた。また、溶液保持容器12の内壁には、小さな柱状結晶とc面を主面とする薄い板状のGaNが多数成長した。また、溶液25の表面に成長した結晶は差し渡し約3mmであった。リチウムを混合した場合は、板状結晶のみが成長し、結晶の成長速度が速く、より短時間で大きな結晶が成長した。

#### 【実施例2】

#### 【0098】

実施例2は、本発明の第2の形態に対応した実施例である。

#### 【0099】

この実施例2では、アルカリ金属を含む溶媒としてNa(ナトリウム)を用い、また、III族窒化物の原料としてGaN(窒化ガリウム)を使用し、原料GaNをナトリウム融液中に溶解し、溶液保持容器の底にGaNを結晶成長する。

#### 【0100】

図2は実施例2に係る結晶成長装置の構成例を示す図(断面図)である。

#### 【0101】

図2の装置は、溶液保持容器12の形状と、溶液保持容器12の上部に原料GaN31を保持する原料保持容器24が設けられている点と、溶液保持容器12の底部に冷却棒27が設けられている点の他は、図1に示した装置と同様のものとなっている。

#### 【0102】

図2の装置では、溶液保持容器12の底部に設けられた冷却棒27によって、溶液保持容器12の底を局部的に低温にすることができる。

#### 【0103】

図2の結晶成長装置を使用した実施例2のGaNの成長方法を次に説明する。

#### 【0104】

まず、反応容器11をバルブ21の部分で結晶成長装置から分離し、Ar雰囲気のグローブボックスに入れる。

#### 【0105】

次いで、BN製の融液保持容器12に、原料GaNとナトリウム(Na)を入れる。次いで、溶液保持容器12を反応容器11内に設置する。次いで、反応容器11を密閉し、バルブ21を閉じ、反応容器11内部を外部雰囲気と遮断する。次いで、反応容器11をグローブボックスから出し、結晶成長装置に組み込む。

#### 【0106】

すなわち、反応容器11をヒーター13がある所定の位置に設置し、バルブ21の部分で窒素とアルゴンのガス供給ライン14に接続する。次いで、窒素が溶液から気相中へ抜けるのを防止するため、反応容器11内に窒素ガスを入れる。

**【0107】**

また、ナトリウムの蒸発を抑制するため、Arガスを入れ、反応容器11内の圧力を高める。

**【0108】**

本実施例では、反応容器11内の圧力は8MPaで、窒素ガスとArガスの分圧はそれぞれ4MPaとした。次いで、ヒーター13に通電し、800℃に昇温する。800℃で300時間保持して結晶成長させ、その後、室温まで降温する。800℃で保持中、原料GaN31は、徐々に溶解し、温度の低い溶液保持容器12の底に再析出し、GaN結晶が成長する。結晶成長終了後、反応容器11を開けると、原料GaN31は減少しており、溶液保持容器12の底に長さ約3mmの無色透明なGaN結晶32と多数のGaN微結晶29が成長していた。

**【実施例3】****【0109】**

実施例3は、本発明の第3の形態に対応した実施例である。

**【0110】**

この実施例3では、アルカリ金属を含む溶媒としてNa（ナトリウム）を用い、III族窒化物の原料としてGaN（窒化ガリウム）を使用し、原料GaNをナトリウム溶液中に溶解し、ナトリウム溶媒を蒸発することで飽和溶液を形成し、過飽和分のGaNを析出してGaNを結晶成長する。

**【0111】**

図3は実施例3に係る結晶成長装置の構成例を示す図（断面図）である。図3の装置は、図1に示した装置と同様のものとなっている。

**【0112】**

図3の結晶成長装置を使用した実施例3のGaNの成長方法を次に説明する。

**【0113】**

溶液保持容器12に、原料GaNとナトリウム（Na）を入れ、800℃に加熱し、原料GaNを溶解する。反応容器11内には、窒素が溶液から気相中へ抜けるのを防止するため、窒素ガスを入れ、反応容器内の圧力を窒素で4MPaにしている。

**【0114】**

800℃で400時間保持してNaを蒸発する。Naの蒸発とともに、溶液25は過飽和状態になり、過飽和分のGaNが析出し、結晶成長する。結晶成長終了後、反応容器11を開けると、Naは減っており、溶液保持容器12の底に約2mmの無色透明なGaN結晶33と多数のGaN微結晶29が成長していた。

**【実施例4】****【0115】**

実施例4は、本発明の第4の形態に対応した実施例である。

**【0116】**

この実施例4では、アルカリ金属としてNa（ナトリウム）を用い、III族窒化物の原料としてGaN（窒化ガリウム）を使用し、原料GaNをナトリウム溶液中に溶解し、溶液温度を徐冷することで飽和溶液を形成し、過飽和分のGaNを析出してGaNを結晶成長する。

**【0117】**

図4は実施例4に係る結晶成長装置の構成例を示す図（断面図）である。図4の装置は、図1に示した装置と同様のものとなっている。

**【0118】**

図4の結晶成長装置を使用した実施例4のGaNの成長方法を次に説明する。溶液保持容器12に、ナトリウムと、原料GaNを入れ、加熱して、原料GaNを溶解する。

**【0119】**

図5には、本願の発明者が行なった実験のNa（ナトリウム）1g中へのGaNの溶解量を溶液温度に対して調べた結果が示されている。図5から、Na中へのGaNの溶解量

は750℃以上で急激に増加することがわかる。本実施例では、溶液保持容器12に、ナトリウムを15g入れ、原料GaNを270mg入れ、800℃に加熱して、原料GaNを溶解し、飽和溶液を形成した。また、原料GaNの溶解反応は、50～100時間で平衡に達することを本願の発明者は実験によって明らかにした。本実施例では、800℃で50時間保持し、原料GaNを溶解した。その後、800℃から700℃まで1℃/h(1時間に1℃)の冷却速度で冷却した。

#### 【0120】

なお、反応容器11の内部空間23には、窒素が溶液から気相中へ抜けるのを防止するため、窒素ガスを充満している。また、ナトリウムの蒸発を抑制するため、Arガスも入れ、反応容器11内の圧力を高めてある。反応容器11内の圧力は8MPaで、窒素ガスとArガスの分圧はそれぞれ4MPaとした。

#### 【0121】

溶液25の温度の低下とともに、溶液25は過飽和状態になり、過飽和分のGaNが析出し、結晶が成長する。結晶成長終了後、反応容器11を開けると、溶液保持容器12の底に約2mmの無色透明なGaN結晶34と多数のGaN微結晶29が成長していた。

#### 【実施例5】

#### 【0122】

実施例5は、本発明の第5、第6、第7の形態に対応した実施例である。

#### 【0123】

この実施例5は、実施例4とほぼ同様であるが、溶液中にリチウムを溶解している点が異なる。

#### 【0124】

すなわち、実施例5では、アルカリ金属としてNa(ナトリウム)を用い、III族窒化物の原料としてGaN(窒化ガリウム)を使用し、さらに、溶液中の窒素の溶解度(換言すると、GaNの溶解度)を増加させる物質としてLi(リチウム)をLi<sub>3</sub>N(窒化リチウム)を原料として溶解している。そして、原料GaNをナトリウム溶液中に溶解し、溶液を徐冷することで飽和溶液を形成し、過飽和分のGaNを析出してGaNを結晶成長する。

#### 【0125】

実施例5の結晶成長装置の構成は図4と同様のものとなっている。

#### 【0126】

実施例5のGaNの成長方法を次に説明する。

#### 【0127】

窒化リチウムを溶解する以外は実施例4と同様であるが、リチウムの添加により、窒素の溶解度(すなわち、GaNの溶解度)が増大するため、原料GaNはリチウムの添加しない場合よりも多く入れる。

#### 【0128】

図5には、Li<sub>3</sub>N(窒化リチウム)を0.1mmol添加した場合と添加しない場合のナトリウム1g中のGaNの溶解量を溶液温度に対して調べた結果が示されている。

#### 【0129】

この実施例5では、溶液保持容器12に、ナトリウムを15g、Li<sub>3</sub>Nを1.5mmol、原料GaNを375mg入れ、800℃に50時間保持し、原料GaNを溶解し、飽和溶液を形成した。その後、800℃から700℃まで1℃/h(1時間に1℃)の冷却速度で冷却した。

#### 【0130】

なお、反応容器11の内部空間23には、窒素が溶液から気相中へ抜けるのを防止するため、窒素ガスを充満している。また、ナトリウムの蒸発を抑制するため、Arガスも入れ、反応容器11内の圧力を高めてある。反応容器11内の圧力は8MPaで、窒素ガスとArガスの分圧はそれぞれ4MPaとした。

#### 【0131】

溶液25の温度の低下とともに、溶液25は過飽和状態になり、過飽和分のGaNが析出し、結晶が成長する。結晶成長終了後、反応容器11を開けると、溶液保持容器12の底に約3mmの無色透明なGaN結晶と多数のGaN微結晶29が成長していた。溶液25中にリチウムを添加しない場合に比べ、溶解度の差分だけGaNの生成量が増加し、同時に結晶サイズも大きくなつた。

#### 【実施例6】

##### 【0132】

実施例6は、本発明の第6、第7、第8の形態に対応した実施例である。

##### 【0133】

この実施例6は、実施例5とほぼ同様であるが、種結晶を使用して結晶を行なう点が異なる。すなわち、実施例6では、アルカリ金属としてNa（ナトリウム）を用い、III族窒化物の原料としてGaN（窒化ガリウム）を使用し、さらに、溶液中の窒素の溶解度（換言すると、GaNの溶解度）を増加させる物質としてLi（リチウム）をLi<sub>3</sub>N（窒化リチウム）を原料として溶解し、原料GaNをナトリウム融液中に溶解し、溶液温度を徐冷することで飽和溶液を形成し、過飽和分のGaNを種結晶に析出してGaNを結晶成長する。

##### 【0134】

図6は実施例6に係る結晶成長装置の構成例を示す図（断面図）である。

##### 【0135】

図6の装置は、種結晶を保持する機構が設けられている点の他は、図1に示した装置と同様のものとなっている。

##### 【0136】

実施例6のGaNの成長方法を次に説明する。

##### 【0137】

実施例6では、種結晶35を溶液25の表面付近に浸し、そこに結晶成長させる点の他は、実施例5と同様の方法でGaNの結晶成長を行なう。

##### 【0138】

種結晶35の表面では溶液25中に溶解したGaN原料の引き込みが起こり、結晶成長は種結晶35に優先的に起こる。800℃から700℃まで1℃/hの冷却速度で徐冷し、結晶成長を行なった後、反応容器11を開けると、種結晶35に約5mmの無色透明なGaN結晶36が成長していた。種結晶を使用しない場合に比べ、結晶サイズが大きくなつた。

#### 【実施例7】

##### 【0139】

実施例7は、本発明の第6、第7、第8の形態に対応した実施例である。

##### 【0140】

この実施例7では、アルカリ金属としてNa（ナトリウム）を用い、III族窒化物の原料としてGaN（窒化ガリウム）を使用し、さらに、溶液中の窒素の溶解度（換言すると、GaNの溶解度）を増加させる物質としてLi（リチウム）をLi<sub>3</sub>N（窒化リチウム）を原料として溶解し、高温部で原料GaNをナトリウム溶液中に溶解し、低温部に設置した種結晶にGaNを析出して結晶成長する。

##### 【0141】

図7は実施例7に係る結晶成長装置の構成例を示す図（断面図）である。

##### 【0142】

図7の結晶成長装置では、ステンレス製の閉じた形状の反応容器41内に、アルカリ金属を含む溶液59を保持し、結晶成長を行うための溶液保持容器42が設けられている。

##### 【0143】

また、反応容器41の内部空間45に窒素（N<sub>2</sub>）ガスとアルカリ金属の蒸発を抑制する為のアルゴン（Ar）ガスを充満させ、かつ反応容器41内の窒素（N<sub>2</sub>）圧力とアルゴン（Ar）ガス圧力を制御することを可能にするガス供給管49が反応容器41を貫通

して装着されている。

**【0144】**

ガス供給管49は、窒素供給管54とアルゴン供給管57とに分岐しており、それぞれバルブ52, 55で分離することが可能となっている。また、それぞれの圧力を圧力制御装置53, 56で調整することができる。また、反応容器41内の全圧力をモニターする為の圧力計51が設置されている。

**【0145】**

なお、不活性気体としてのアルゴンを混合するのは、アルカリ金属の蒸発を抑制しつつ、窒素ガスの圧力を独立して制御するためである。これにより、制御性の高い結晶成長が可能となる。

**【0146】**

また、溶液保持容器42は、反応容器41から取り外すことができる。なお、この溶液保持容器42の材質はBNである。

**【0147】**

また、反応容器41の外側には、上部ヒーター43と下部ヒーター44とが設置されている。ここで、上部ヒーター43と下部ヒーター44は、任意の温度に制御することができるようになっている。

**【0148】**

また、溶液保持容器42内には、溶液の対流を抑制し、温度勾配をつけるためのバッファー46が設置されている。

**【0149】**

また、反応容器41の部分のみをグローブボックスに入れて作業することができるようになっている。

**【0150】**

図7の結晶成長装置を使用した実施例7のGaNの成長方法を次に説明する。

**【0151】**

まず、反応容器41をバルブ50の部分で結晶成長装置から分離し、Ar雰囲気のグローブボックスに入れる。次いで、BN製の溶液保持容器42に、III族窒化物原料としてGaNを入れ、アルカリ金属としてナトリウム(Na)を入れ、また、窒化リチウムを入れる。次いで、溶液保持容器42内のナトリウムを融解し、溶液保持容器42上部より吊るしたGaN種結晶48を溶液59内の所定の位置に保持する。

**【0152】**

次いで、溶液保持容器42を反応容器41内に設置する。次いで、反応容器41を密閉し、バルブ50を閉じ、反応容器41内部を外部雰囲気と遮断する。

**【0153】**

一連の作業は高純度のArガス雰囲気のグローブボックス内で行うので、反応容器41の内部はArガスが充填されている。次いで、反応容器41をグローブボックスから出し、結晶成長装置に組み込む。すなわち、反応容器41をヒーター43, 44がある所定の位置に設置し、バルブ50の部分で窒素ガス供給ライン49に接続する。次いで、上部ヒーター43と下部ヒーター44に通電し、所定の結晶成長温度まで昇温する。

**【0154】**

下部ヒーター44は原料GaN47が溶融する温度とし、上部ヒーター43は原料GaN47がある部分よりも温度を下げ、種結晶GaN48が結晶成長する温度とする。本実施例では、原料GaN47のある部分を850°Cとし、種結晶GaN48が結晶成長する部分を775°Cとした。次いで、バルブ50とバルブ55を開け、Arガス供給管57からArガスを入れ、圧力制御装置56で圧力を調整して反応容器41内の全圧を4MPaにしてバルブ55を閉じる。

**【0155】**

次いで、窒素ガス供給管54から窒素ガスを入れ、圧力制御装置53で圧力を調整してバルブ52を開け、反応容器41内の全圧を8MPaにする。すなわち、反応容器41の

内部空間45の窒素の分圧は、4MPaである。

#### 【0156】

この状態で400時間保持し結晶成長を行い、その後、室温まで降温する。

反応容器41内のガスの圧力を下げた後、反応容器41を開けると、種結晶48は、約10mmの無色透明なGaNの単結晶58に結晶成長していた。

#### 【実施例8】

##### 【0157】

実施例8は、第11の形態の半導体デバイス（発光素子）の一実施例である半導体レーザーである。

##### 【0158】

図8、図9は実施例8の半導体レーザーを示す図である。なお、図8は実施例8の半導体レーザーの斜視図であり、また、図9はその光出射方向に垂直な面での断面図である。

##### 【0159】

実施例8の半導体レーザーは第9の形態のGaN結晶で作製したn型GaN基板500上に積層したIII族窒化物半導体積層構造で作製されている。

##### 【0160】

すなわち、図8、図9において、半導体レーザー積層構造4000は、 $250\mu\text{m}$ の厚さのn型GaN基板500上に、n型GaN層400、n型Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nクラッド層410、n型GaN光ガイド層420、In<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N/In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N量子井戸活性層430、p型GaN光ガイド層440、p型Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nクラッド層450、p型GaNキャップ層460が順次積層された構造であり、MOCVD法で結晶成長されて作製されている。

##### 【0161】

そして積層構造4000は、p型GaNキャップ層460からp型Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nクラッド層450の途中までをストライプ状に残してエッチングされ、電流狭窄リッジ導波路構造510が作製されている。この電流狭窄リッジ導波路構造はGaN基板の<1-100>方向に沿って形成されている。

##### 【0162】

また、積層構造の表面には、SiO<sub>2</sub>からなる絶縁膜470が形成されている。リッジ510上の絶縁膜470には、開口部が形成されている。この開口部で露出したp型GaNキャップ層460表面に、p側のオーミック電極480が形成されている。

##### 【0163】

また、n型GaN基板500の裏面には、n側のオーミック電極490が形成されている。n側オーミック電極490としては、Ti/AIを、p側オーミック電極480としては、Ni/Auを蒸着して形成した。

##### 【0164】

また、リッジ510と活性層430に垂直に光共振器面4010、4020が形成されている。光共振器面4010、4020はGaN基板の<1-100>方向に沿った電流狭窄リッジ導波路構造510に垂直な(1-100)面をへき開することにより形成されている。

##### 【0165】

n側オーミック電極490と光共振器面4010、4020は、n型GaN基板500の裏面を $80\mu\text{m}$ まで研磨した後に形成した。

##### 【0166】

実施例8の半導体レーザーでは、p側のオーミック電極480とn側のオーミック電極490に電流を注入することによって、活性層にキャリアが注入され、発光、光の増幅が起り、光共振器面4010、4020から、レーザー光4110、4120が出射される。

##### 【0167】

実施例8の半導体レーザーは、従来のサファイア基板等のIII族窒化物と異なる基板上

にレーザー構造を結晶成長して作製されたものや、気相成長や、その他の手法で作製されたGaN基板上に作製されたものに比べ、基板上に積層されたレーザー構造の結晶欠陥が低く、結晶品質が高いので、高出力動作下においても長寿命であった。

#### 【実施例9】

##### 【0168】

実施例9は第12の形態の半導体デバイス（受光素子）の一実施例である。図10は実施例9の受光素子を示す図である。

##### 【0169】

実施例9の受光素子は、第9の形態のIII族窒化物結晶で作製したn型GaN基板600上に積層したIII族窒化物半導体積層構造で作製されている。

##### 【0170】

ここで、GaN基板600の厚さは、 $300\mu\text{m}$ である。

##### 【0171】

実施例9の受光素子の構造は、n型GaN基板600上に、n型GaN層610、絶縁性GaN層620が積層され、その上に、Ni/Auから成る透明ショットキー電極630が形成されたMIS型受光素子である。

##### 【0172】

n型GaN基板600の裏面には、Ti/AIからなるオーム電極640が形成され、透明ショットキー電極630の上部の一部には、Auからなる電極650が形成されている。

##### 【0173】

実施例9の受光素子では、透明ショットキー電極630側から光（紫外線）6010を入射すると、キャリアが発生し、電極から光電流が取り出される。

##### 【0174】

実施例9の受光素子は、従来のサファイア基板等のIII族窒化物と異なる基板上に受光素子構造を結晶成長して作製されたものや、気相成長や、その他の手法で作製されたGaN基板上に作製されたものに比べ、基板上に積層された受光素子構造の結晶欠陥が低く、結晶品質が高いので、暗電流が小さく、S/N比が高かった。

#### 【実施例10】

##### 【0175】

実施例10は第13の形態の半導体デバイス（電子デバイス）の一実施例である。図11は実施例10の半導体デバイス（電子デバイス）の断面図である。実施例10の電子デバイスは高電子移動度トランジスター（HEMT）である。

##### 【0176】

実施例10の高電子移動度トランジスター（HEMT）は、第9の形態のGaN結晶で作製したGaN基板700上に積層したIII族窒化物半導体積層構造で作製されている。

##### 【0177】

ここで、GaN基板700の厚さは、 $300\mu\text{m}$ である。

##### 【0178】

高電子移動度トランジスター（HEMT）の構造は、GaN基板700上に積層された絶縁性GaN層710、n型AlGaN層720、n型GaN層730からなるリセグメントHEMTである。

##### 【0179】

n型GaN層730はゲート部分がn型AlGaN層720までエッチングされ、n型AlGaN層720にNi/Auからなるゲート電極760が形成されている。ゲートをはさんで両脇のn型GaN層730には、Ti/AIからなるドレイン電極750、ソース電極740がそれぞれ形成されている。

##### 【0180】

実施例10の高電子移動度トランジスター（HEMT）は、従来のサファイア基板等のIII族窒化物と異なる基板上に高電子移動度トランジスター（HEMT）構造を結晶成長

して作製されたものや、気相成長や、その他の手法で作製されたGaN基板上に作製されたものに比べ、基板上に積層された高電子移動度トランジスター（HEMT）構造の結晶欠陥が低く、結晶品質が高いので、欠陥による電極の異常拡散や短絡が抑制され、耐圧が高く、また、良好な周波数特性を示した。

#### 【実施例11】

##### 【0181】

実施例11は第14の形態のシステムの一実施例である。すなわち、実施例11は第11の形態の半導体デバイス（発光素子）を具備した照明装置である。

##### 【0182】

図12は実施例11の照明装置の模式図である。また、図13は実施例11の照明装置の回路図である。また、図14は実施例11の照明装置の光源である白色LEDモジュールの断面図である。また、図15は白色LEDのモジュールの光源である紫外発光LEDの断面図である。

##### 【0183】

実施例11の照明装置は、2個の白色LEDモジュール9020と電流制限抵抗960，直流電源970，スイッチ980とが直列に接続されており、スイッチ980のオン，オフによって、白色LEDモジュール9020を発光させるようになっている。

##### 【0184】

ここで、白色LEDモジュール9020は、紫外発光LED900にYAG系蛍光体910が塗布された構造をなす。そして、電極端子940，950間に所定の電圧を印加すると、紫外発光LED900が発光し、その紫外光によってYAG系蛍光体910が励起され、白色光9010が取り出される。

##### 【0185】

ここで、紫外発光LED900は、第4の形態のIII族窒化物結晶で作製したn型GaN基板800上に積層したIII族窒化物半導体積層構造で作製されている。

##### 【0186】

GaN基板800の厚さは、 $300\mu\text{m}$ である。

##### 【0187】

紫外発光LED900の構造は、n型GaN基板800上に、n型GaN層810、n型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N層820、InGaN/GaN多重量子井戸構造を有する活性層830、p型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N層840、p型GaN層850が積層され、その上に、Ni/Auから成る透明オーミック電極860が形成されている。透明オーミック電極860上には、Ni/Auから成るワイヤーボンディング用の電極870が形成されている。また、n型GaN基板800の裏面には、Ti/Alからなるオーミック電極880が形成されている。

##### 【0188】

この紫外発光LED900では、p側の電極870とn側のオーミック電極880に電流を注入することによって、活性層にキャリアが注入され、発光し、LED外部に紫外光8010が取り出される。

##### 【0189】

この実施例11のLEDは、従来のサファイア基板等のIII族窒化物と異なる基板上にLED構造を結晶成長して作製されたものや、気相成長や、その他の手法で作製されたGaN基板上に作製されたものに比べ、基板上に積層されたLED構造の結晶欠陥が低く、結晶品質が高いので、発光効率が高く、高出力動作する。

##### 【0190】

従って、実施例11の照明器具は、従来のサファイア基板等のIII族窒化物と異なる基板上にLED構造を結晶成長して作製されたものや、気相成長や、その他の手法で作製されたGaN基板上に作製された紫外LEDを使用した白色LED照明器具よりも、明るく、低消費電力である。

#### 【産業上の利用可能性】

## 【0191】

本発明は、光ディスク用青紫色光源、紫外光源（L D、L E D）、電子写真用青紫色光源、III族窒化物電子デバイスなどに利用可能である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0192】

【図1】実施例1に係る結晶成長装置の構成例を示す図（断面図）である。

【図2】実施例2に係る結晶成長装置の構成例を示す図（断面図）である。

【図3】実施例3に係る結晶成長装置の構成例を示す図（断面図）である。

【図4】実施例4に係る結晶成長装置の構成例を示す図（断面図）である。

【図5】融液温度に対するナトリウム1g中のGaNの溶解量を調べた実験結果を示す図である。

【図6】実施例6に係る結晶成長装置の構成例を示す図（断面図）である。

【図7】実施例7に係る結晶成長装置の構成例を示す図（断面図）である。

【図8】実施例8の半導体レーザーの斜視図である。

【図9】実施例8の半導体レーザーの光出射方向に垂直な面での断面図である。

【図10】実施例9の受光素子の断面図である。

【図11】実施例10の電子デバイスの断面図である。

【図12】実施例11の照明装置の模式図である。

【図13】実施例11の照明装置の回路図である。

【図14】実施例11の照明装置の光源である白色LEDモジュールの断面図である。

【図15】実施例11の白色LEDのモジュールの光源である紫外発光LEDの断面図である。

【図16】従来技術における結晶成長装置の構成例を示す図である。

## 【符号の説明】

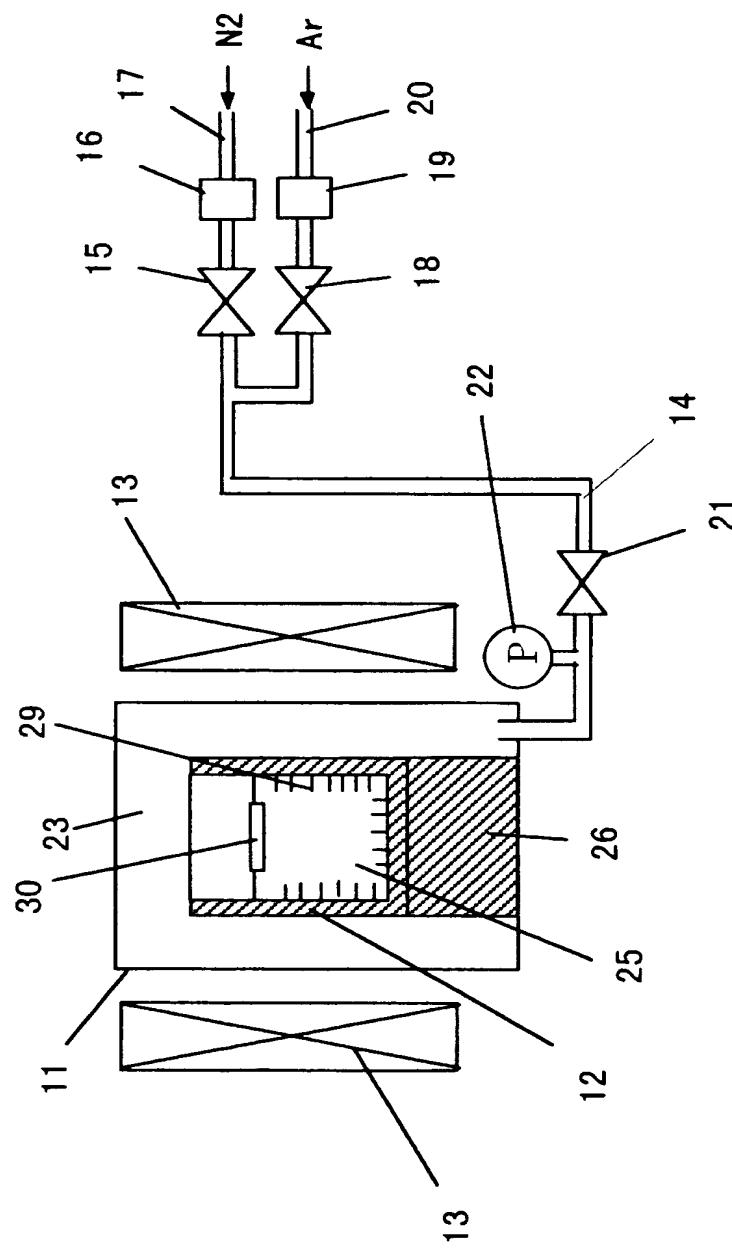
## 【0193】

11, 41	反応容器
12, 42	溶液保持容器
13	ヒーター
14, 49	ガス供給管
15, 18, 21, 50, 52, 55	バルブ
16, 19, 53, 56	圧力調整器
17, 54	窒素供給管
20, 57	アルゴン供給管
22, 51	圧力計
23, 45	内部空間
24	原料GaN保持容器
25, 59	溶液
26	溶液保持容器保持台
27	冷却棒
28	蓋
29	GaN微結晶
30	GaN板状結晶
31, 47	原料GaN
32, 33, 34	GaN結晶
35, 48	種結晶
36, 58	種結晶に成長したGaN
43	上部ヒーター
44	下部ヒーター

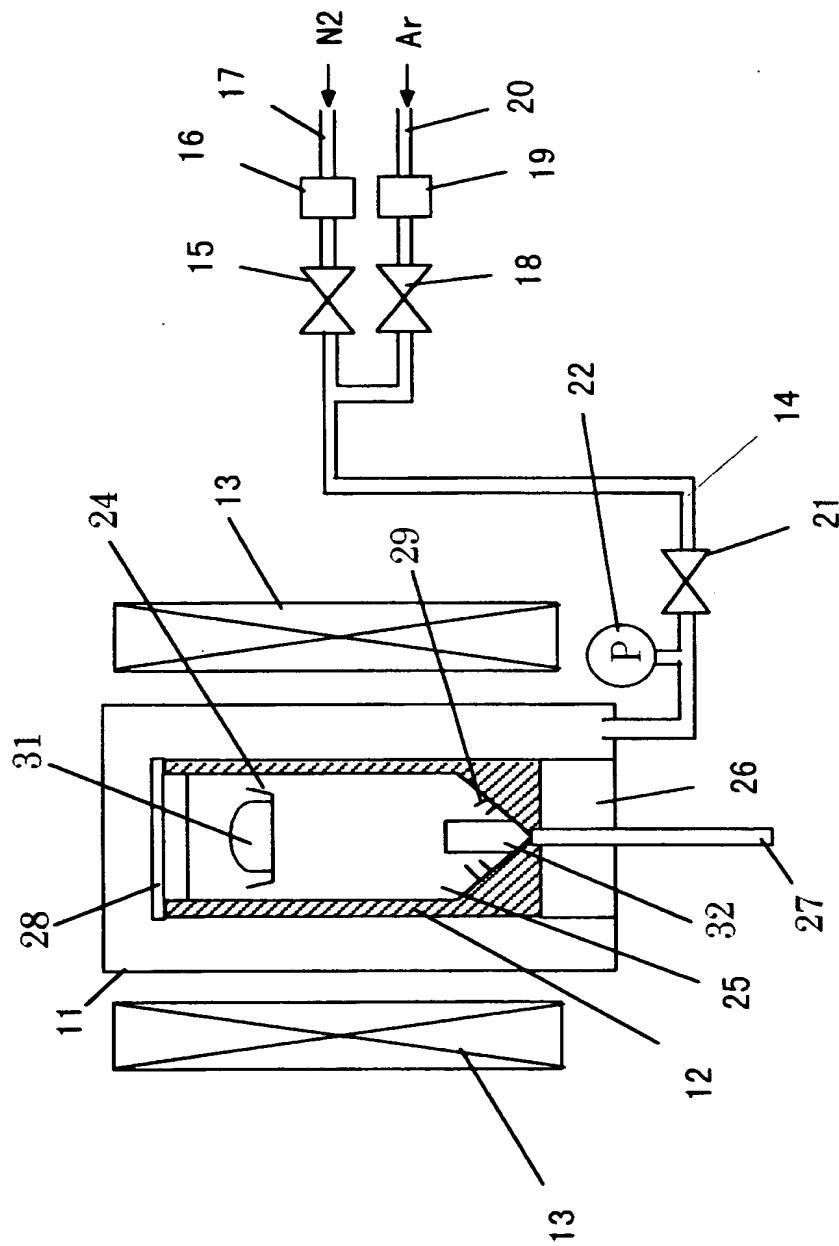
4 6	バッファー
1 0 1	反応容器
1 0 2	成長容器
1 0 3	III族金属供給管
1 0 4	III族金属
1 0 5	III族金属供給管の穴
1 0 6	加压装置
1 0 7	反応容器の内部空間
1 0 8	窒素供給管
1 0 9	圧力制御装置
1 1 0	下部ヒーター
1 1 1	側部ヒーター
4 0 0	n型GaN層
4 1 0	n型Al <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.8</sub> Nクラッド層
4 2 0	n型GaN光ガイド層
4 3 0	In <sub>0.05</sub> Ga <sub>0.95</sub> N / In <sub>0.15</sub> Ga <sub>0.85</sub> N量子井戸活性層
4 4 0	p型GaN光ガイド層
4 5 0	p型Al <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.8</sub> Nクラッド層
4 6 0	p型GaNキャップ層
4 7 0	絶縁膜
4 8 0	p側のオーム電極
4 9 0	n側のオーム電極
5 0 0	n型GaN基板
5 1 0	電流狭窄リッジ導波路構造
6 0 0	n型GaN基板
6 1 0	n型GaN層
6 2 0	絶縁性GaN層
6 3 0	透明ショットキー電極
6 4 0	オーム電極
6 5 0	電極
7 0 0	GaN基板
7 1 0	絶縁性GaN層
7 2 0	n型AlGaN層
7 3 0	n型GaN層
7 4 0	ソース電極
7 5 0	ドレイン電極
7 6 0	ゲート電極
8 0 0	n型GaN基板
8 1 0	n型GaN層
8 2 0	n型Al <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.9</sub> N層
8 3 0	InGaN / GaN多重量子井戸構造を有する活性層
8 4 0	p型Al <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.9</sub> N層
8 5 0	p型GaN層
8 6 0	透明オーム電極
8 7 0	電極
8 8 0	n側のオーム電極
9 0 0	紫外発光LED
9 1 0	YAG系蛍光体
9 2 0	金ワイヤー

930 レンズ  
940、950 電極端子  
960 電流制限抵抗  
970 直流電源  
980 スイッチ  
4000 積層構造  
4010、4020 光共振器面  
4110、4120 レーザー光  
6010 光(紫外線)  
8010 紫外光  
9010 白色光  
9020 白色LEDモジュール

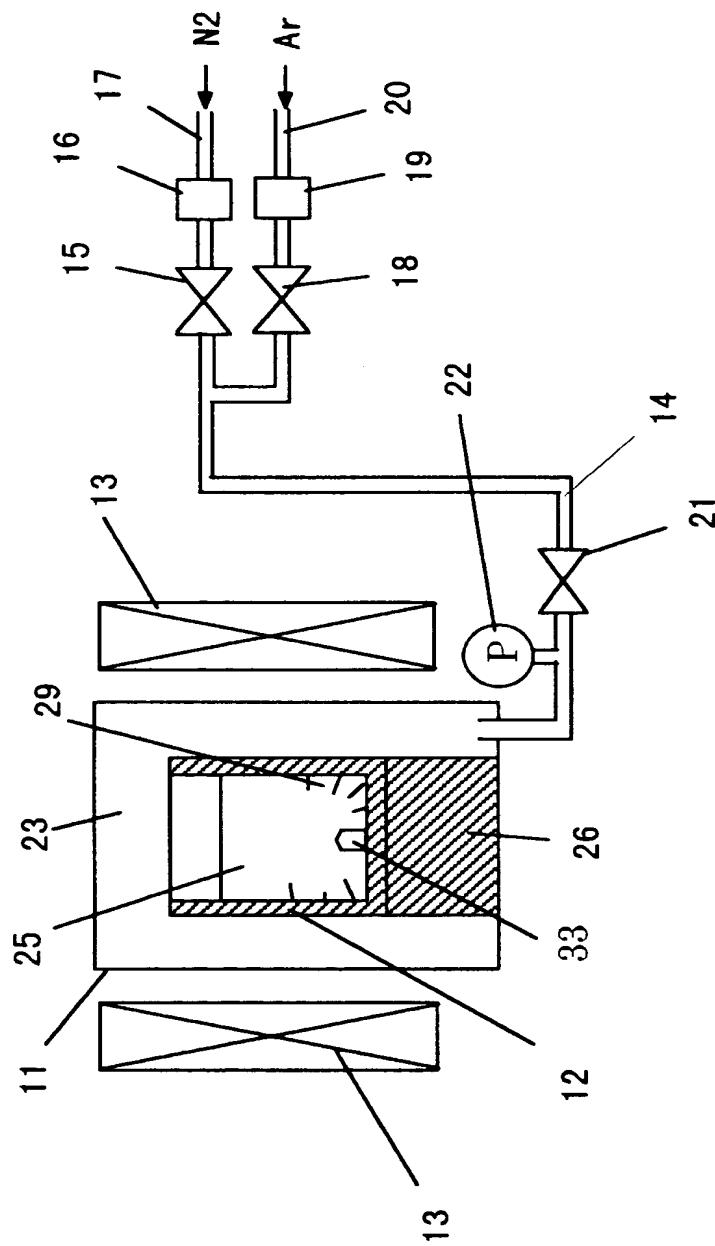
【書類名】図面  
【図1】



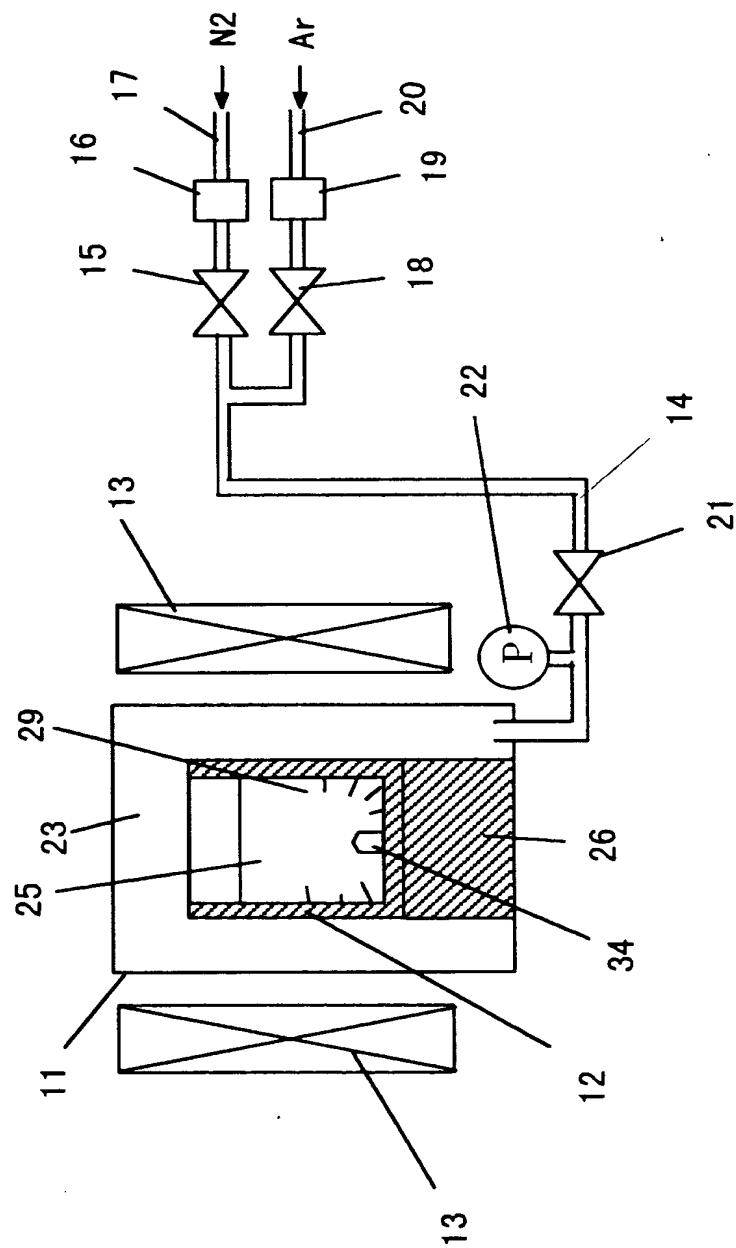
【図2】



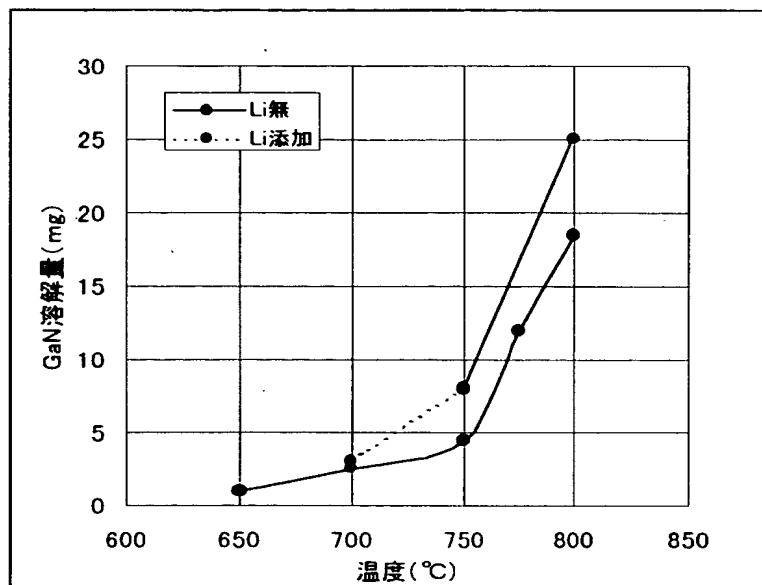
【図3】



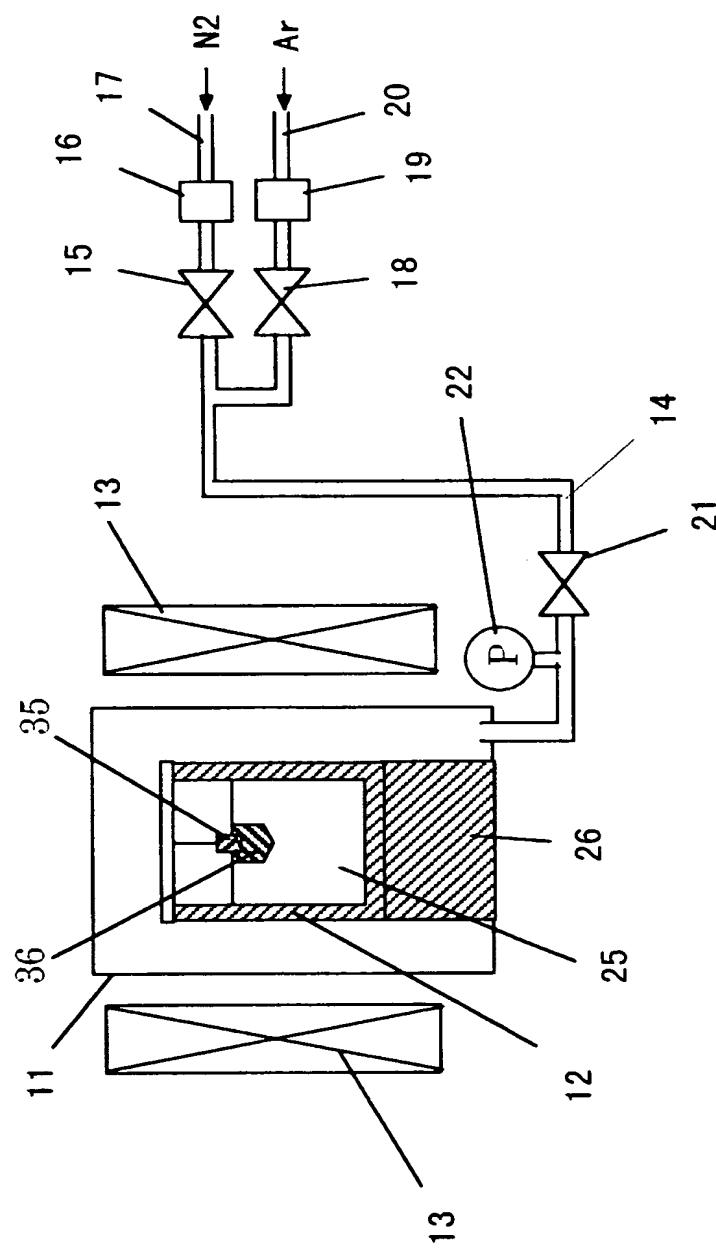
【図4】



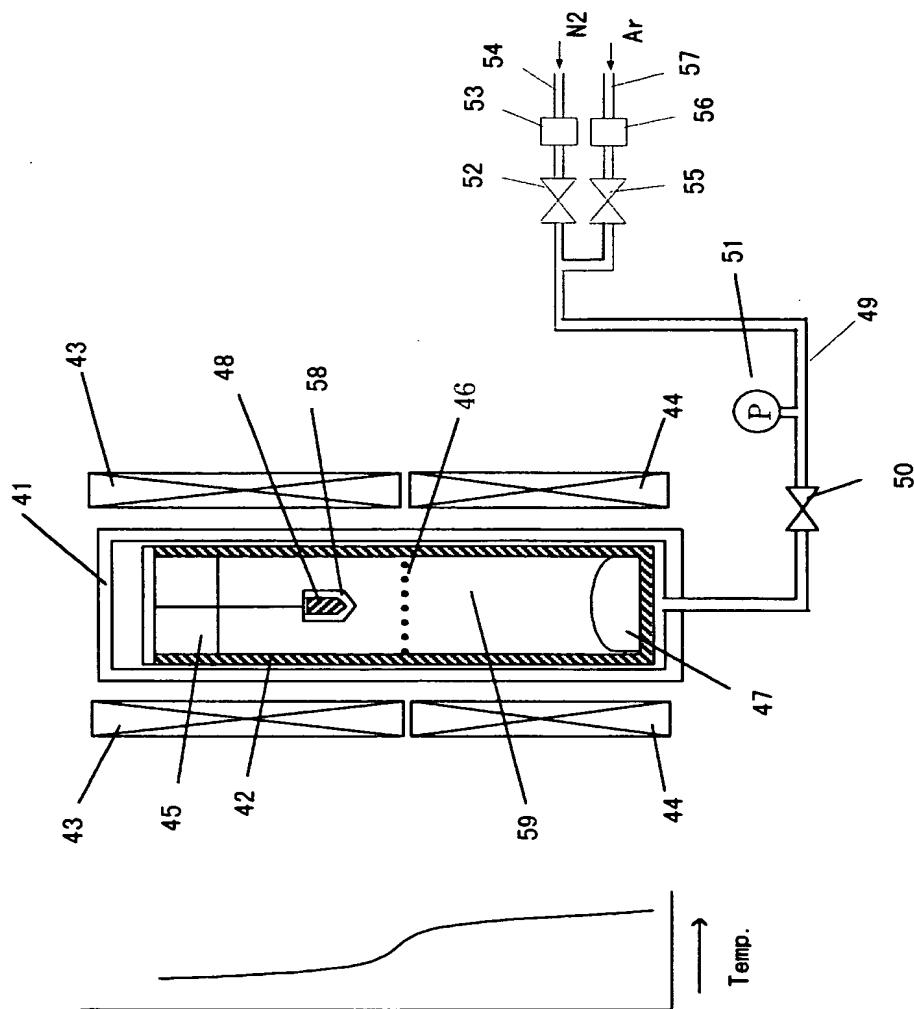
【図5】



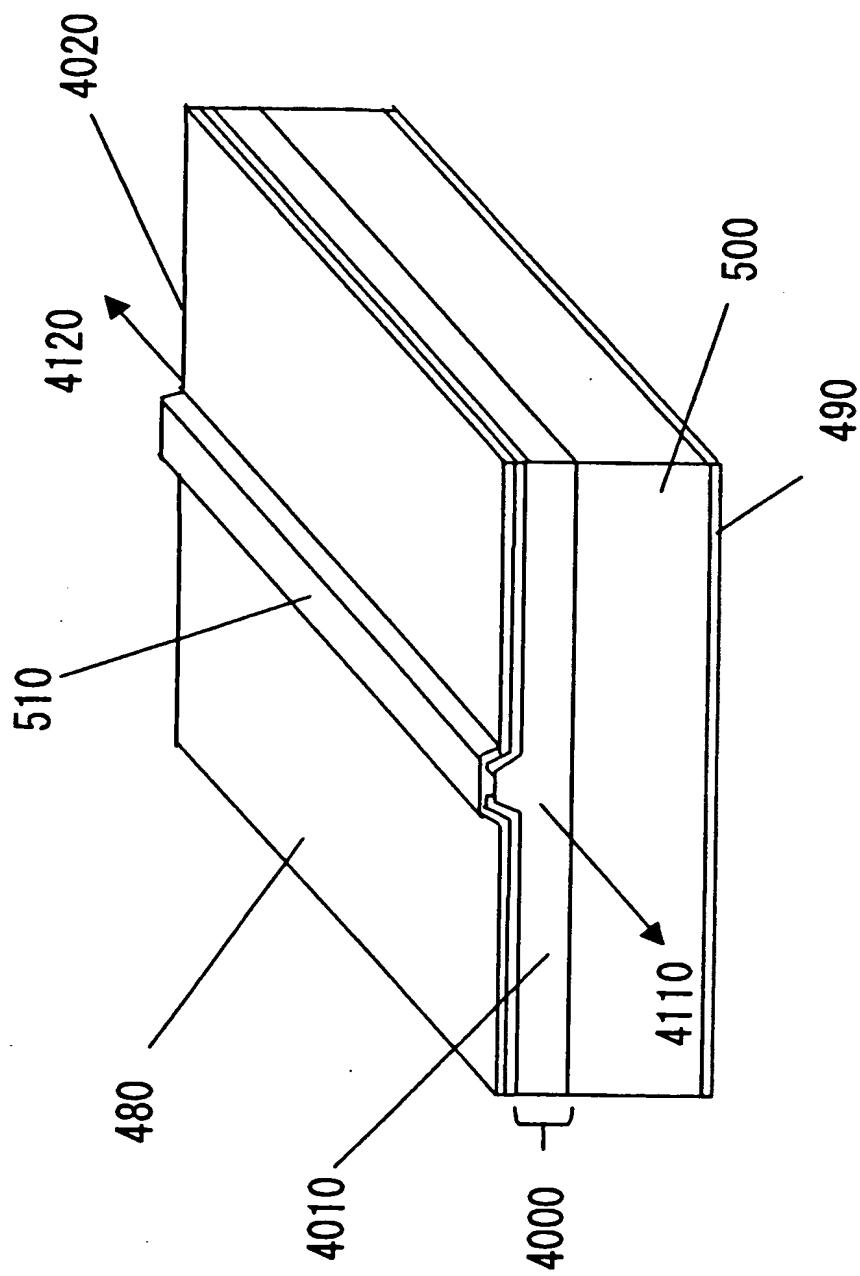
【図6】



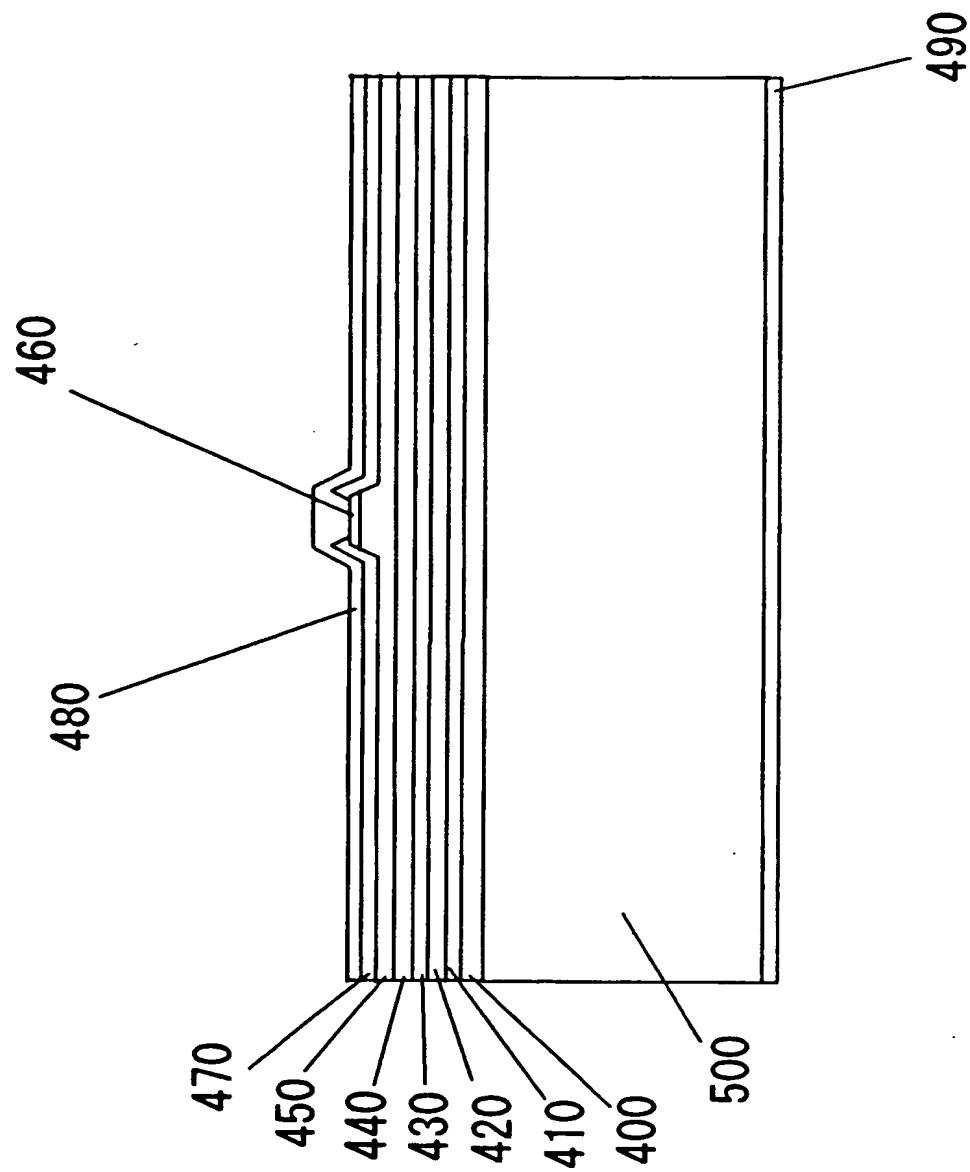
【図7】



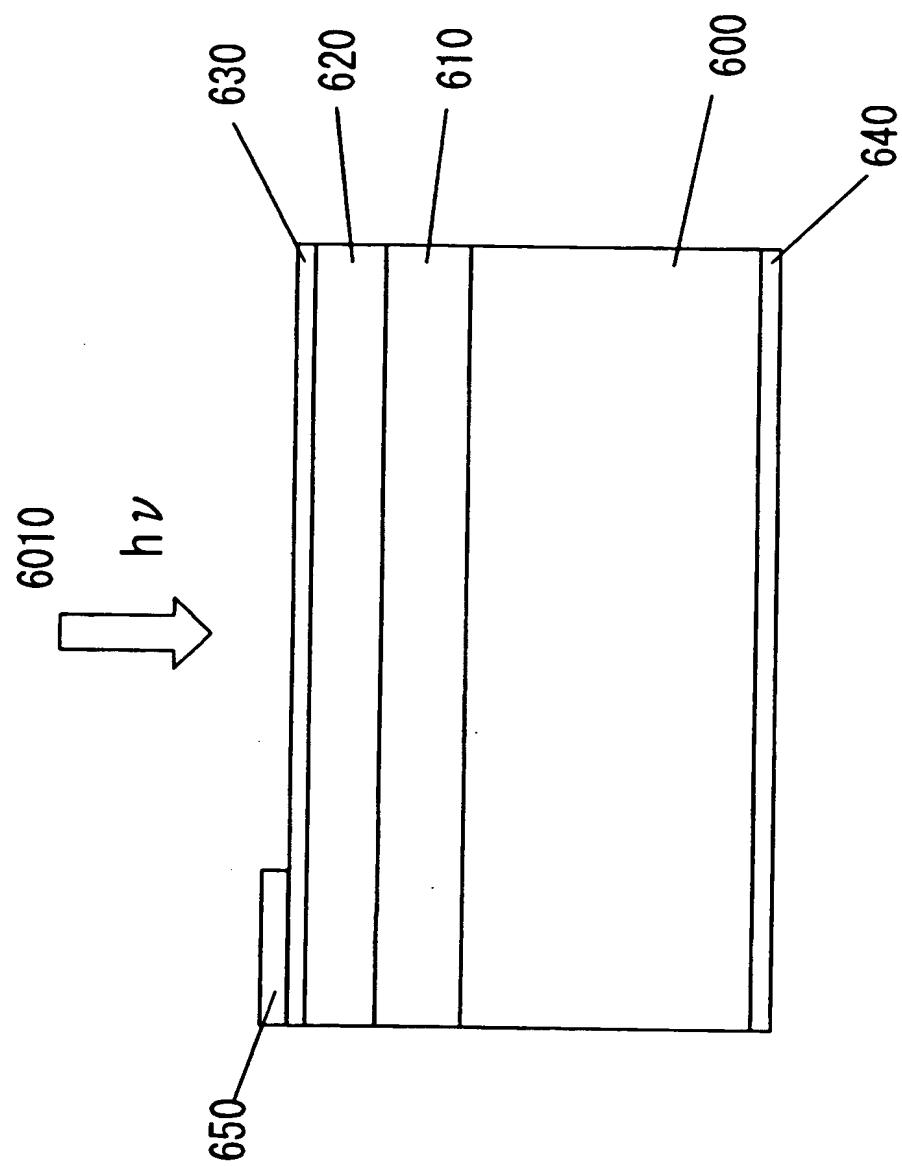
【図8】



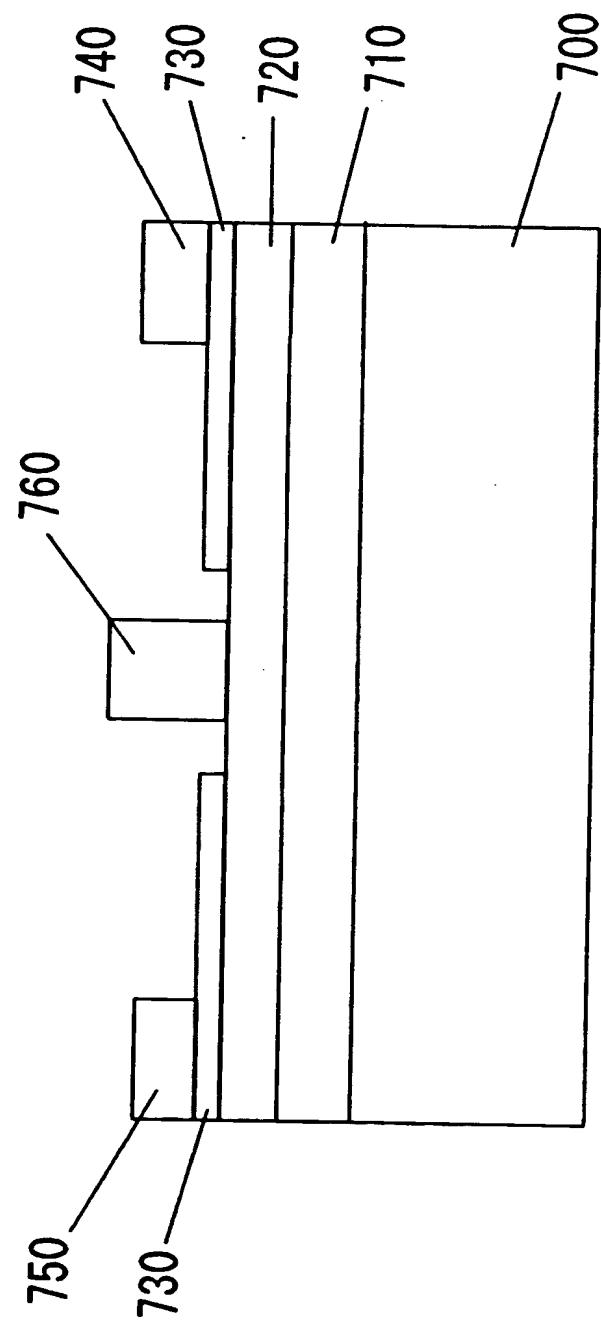
【図9】



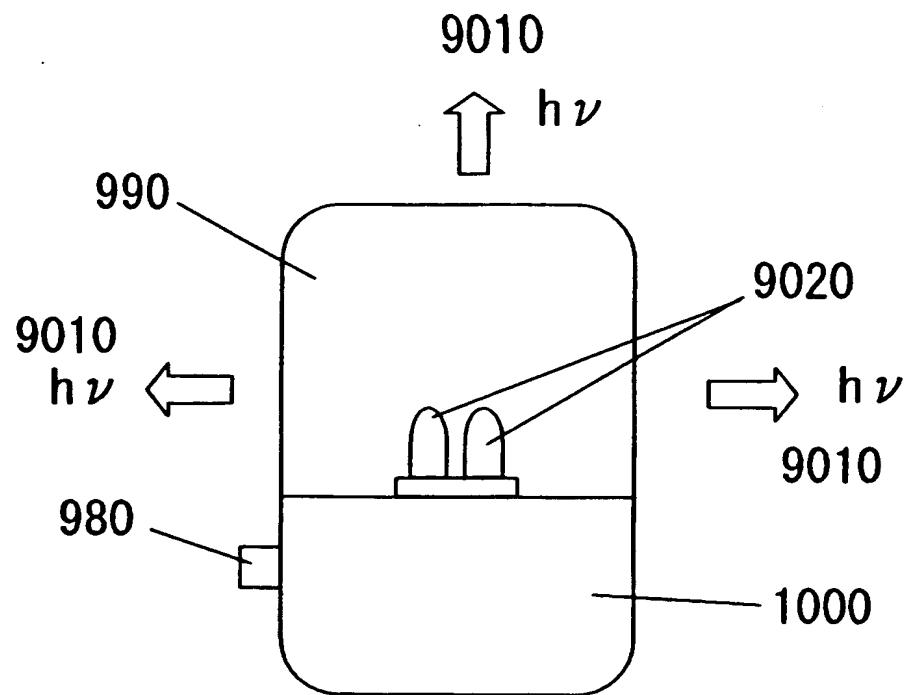
【図10】



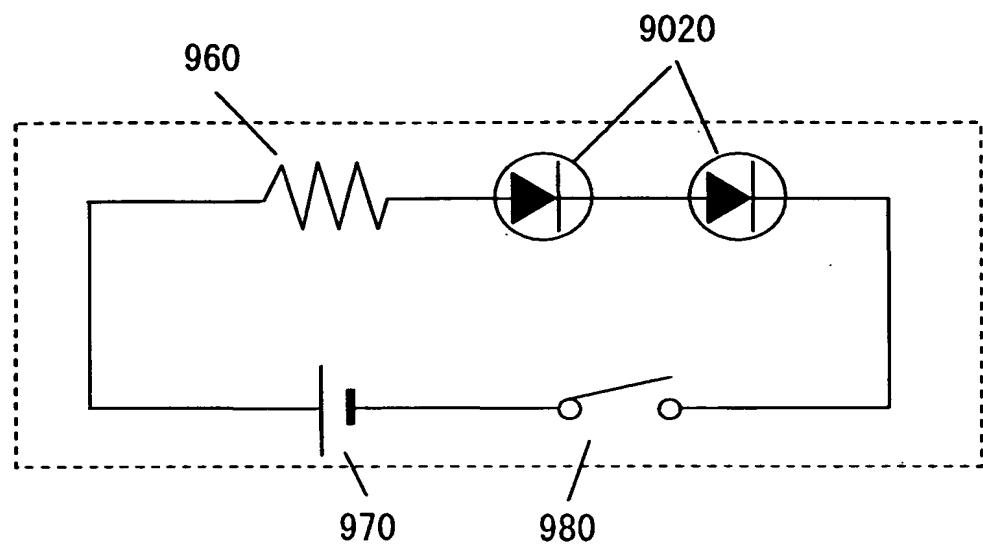
【図 11】



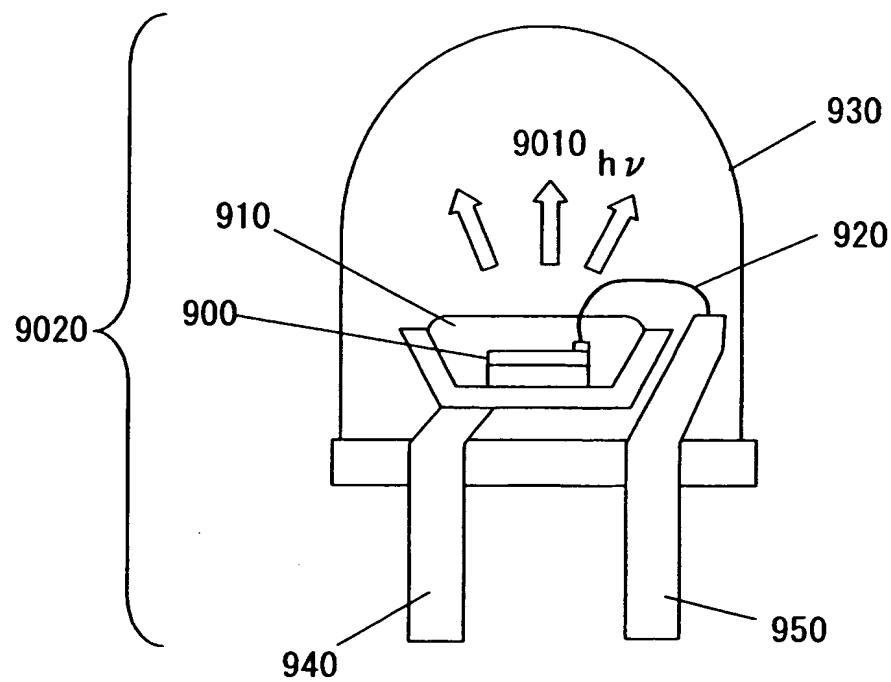
【図12】



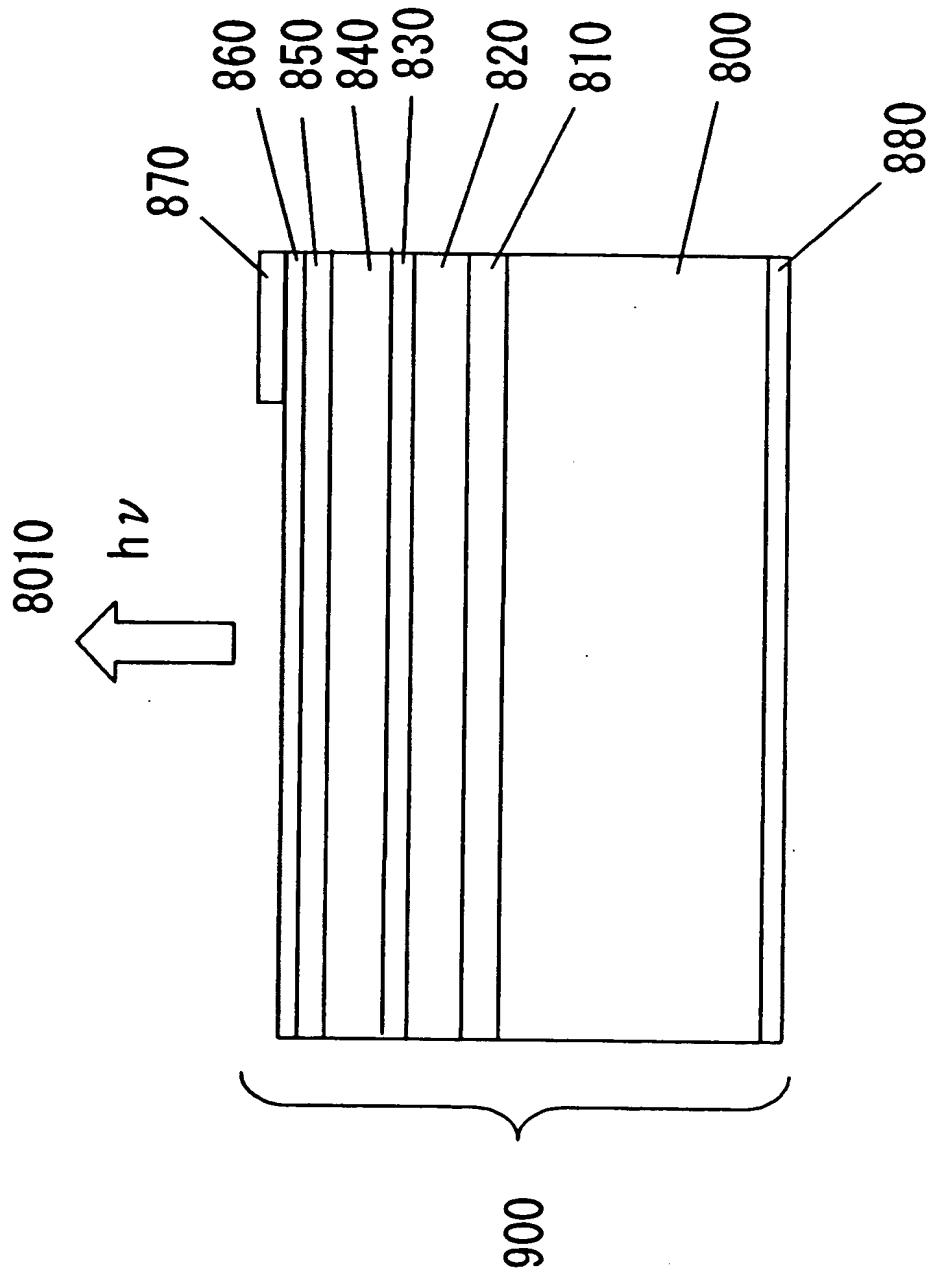
【図13】



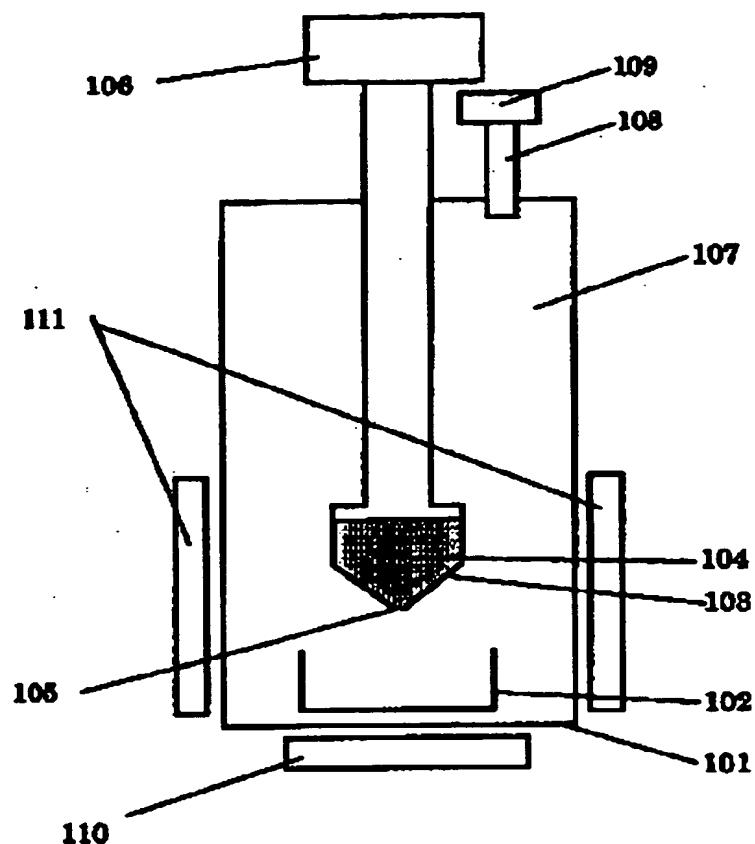
【図14】



【図15】



【図16】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 実用的な大きさの高品質なIII族窒化物結晶を成長させることができ可能なIII族窒化物の結晶成長方法を提供する。

【解決手段】 少なくともアルカリ金属とIII族金属と窒素が溶解した溶液25からIII族窒化物結晶を成長させる結晶成長方法において、前記溶液25に、該溶液25中への窒素の溶解度を増加させる物質を含ませる。

【選択図】 図1

特願 2004-011536

## 出願人履歴情報

識別番号 [000006747]

1. 変更年月日 2002年 5月17日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名 株式会社リコー